

СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНЕЗЕМОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ АМИНОГРУППАМИ

© 2016 г. **Е.В. Волчкова, И.В. Борягина, Т.М. Буслаева, А.А. Аблицов, Н.М. Боднар, Г.В. Эрлих**

Московский технологический университет (МИТХТ)

ОАО «Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. Е.И. Рытвина», г. Москва

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Статья поступила в редакцию 10.04.15 г., доработана 22.10.15 г., подписана в печать 26.10.15 г.

Изучена сорбция Pd(II), Ag(I) и Cu(II) из азотнокислых растворов кремнеземами, химически модифицированными γ -аминопропилтриэтоксисилоном. На основании исследования твердых фаз методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии высказано предположение, что при сорбции палладия из азотнокислых растворов имеют место следующие процессы: координация ионов палладия к атомам азота функциональной группы, взаимодействие ионов палладия с кремнеземной матрицей, а также образование полиядерных комплексов. В качестве десорбента палладия предложено использовать 5 %-ный раствор тиомочевины в 0,1 М HCl. Определено, что время установления постоянных значений сорбции в статических условиях составляет, мин: для Ag(I) – 10, для Cu(II) – 20, Pd(II) – 30. Ряд сорбируемости ионов в одинаковых условиях из 2 М HNO₃ следующий: $A_{Ag(I)} > A_{Pd(II)} \gg A_{Cu(II)}$. При этом из растворов с концентрацией HNO₃ < 1 М ионы серебра не сорбируются, что создает предпосылки для разделения ионов.

Ключевые слова: сорбция, палладий, серебро, медь, химически модифицированные силикагели, разделение, извлечение.

Волчкова Е.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов (ХТРПЭиНКМ) Института тонких химических технологий (МИТХТ) Московского технологического университета (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). Тел.: (495) 246-82-87 (вн. 2-87). E-mail: volchkovaev@bk.ru.

Борягина И.В. – науч. сотр. ОАО «НПК «Суперметалл» (141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка). E-mail: IrinaBoryagina@mail.ru.

Буслаева Т.М. – докт. хим. наук, профессор кафедры ХТРПЭиНКМ МИТХТ. E-mail: buslaevatm@mail.ru.

Аблицов А.А. – студент кафедры ХТРПЭиНКМ МИТХТ. E-mail: aaa3092@gmail.com.

Боднар Н.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., инженер кафедры ХТРПЭиНКМ МИТХТ. E-mail: bodnarnm@mail.ru.

Эрлих Г.В. – докт. хим. наук, вед. науч. сотр. хим. фак-та МГУ им. М.В.Ломоносова (119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3). E-mail: h-ehrllich@yandex.ru.

Для цитирования: Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М., Аблицов А.А., Боднар Н.М., Эрлих Г.В. Сорбция палладия (II) из азотнокислых растворов кремнеземом, модифицированным аминогруппами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-12-19.

Volchkova E.V., Boryagina I.V., Buslaeva T.M., Ablitsov A.A., Bodnar N.M., Ehrlich G.V.

Palladium (II) sorption from nitric acid solutions by silica modified with amino groups

Sorption of Pd(II), Ag(I) and Cu(II) from nitric acid solutions by silica chemically modified with γ -aminopropyltriethoxysilane was studied. Based on the research of solid phase by IR & X-ray photoelectron spectroscopy, as well as thermogravimetry, it was suggested that palladium sorption from nitric acid solutions includes the following processes: coordination of palladium ions to nitrogen atoms of the functional group, reaction of palladium ions with the silica matrix and formation of polynuclear complexes. It was also proposed to use 5 % thiourea solution in 0,1 M HCl as a palladium desorbent. It was determined that the time of constant sorption rate settling in static conditions was (min): for Ag(I) – 10, for Cu(II) – 20, Pd(II) – 30. The row of ion sorption (imbibition) from 2 M HNO₃ is as follows: $A_{Ag(I)} > A_{Pd(II)} \gg A_{Cu(II)}$. At the same time, silver ions are not adsorbed from solutions with a concentration of HNO₃ < 1 M thus creating prerequisites for separation of ions.

Keywords: sorption, palladium, silver, copper, chemically modified silica gels, separation, extraction.

Volchkova E.V. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of chemistry and technology of rare and scattered elements, and nanoscale composite materials (CTRSE&NCM), Moscow Technological University (MITHT) (119571, Russia, Moscow, Vernadskogo pr., 86). E-mail: volchkovaev@bk.ru.

Boryagina I.V. – researcher of JSC «SPC «Supermetall» (141551, Russia, Moscow region, Solnechnogorsk district, the village of Andreevka). E-mail: IrinaBoryagina@mail.ru.

Buslaeva T.M. – Dr. Sci. (Chem.), professor of Department of CTRSE&NCM, MITHT. E-mail: buslaevatm@mail.ru.

Ablitsov A.A. – student of MITHT. E-mail: aaa3092@gmail.com.

Bodnar N.M. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher, engineer of Department of CTRSE&NCM, MITHT. E-mail: bodnarnm@mail.ru.

Ehrlich H.V. – Dr. Sci. (Chem.), leading researcher, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory, 1, bld. 3). E-mail: h-ehrllich@yandex.ru.

Citation: Volchkova E.V., Boryagina I.V., Buslaeva T.M., Ablitsov A.A., Bodnar N.M., Ehrlich G.V. Sorbtsiya palladiya (II) iz azotnokislykh rastvorov kremnezemom, modifitsirovannym aminogruppami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-12-19.

Введение

Согласно конъюнктурным данным на второе полугодие 2015 г. и прогнозам на 2016 г. [1, 2], на рынке палладия сохраняется превышение спроса над предложением. Увеличение доли металла, получаемого из вторичного сырья, способствует снижению его дефицита. Это диктует необходимость разработки высокоэффективных и высокоселективных процессов извлечения палладия из нетрадиционных для практики переработки первичного сырья растворов. К ним относятся, в частности, палладийсодержащие азотнокислые растворы, образующиеся при переработке серебросодержащих вторичных продуктов (электронный лом, монетные сплавы и т.п.). В литературе [3–6] имеются сведения об успешном использовании кремнезема, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисиланом, для извлечения Pt(II), Pt(IV), Pd(II) из сложных по составу солянокислых растворов, при этом сорбция ионов цветных металлов (меди, никеля, кобальта) из кислых растворов не наблюдается [7, 8]. Сорбция ионов цветных и платиновых металлов из азотнокислых растворов, тем более растворов сложного состава, указанным классом сорбентов практически не изучена.

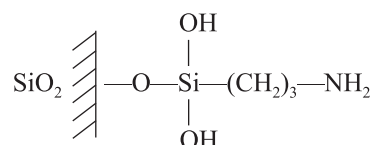
Цель настоящей работы — выявление закономерностей сорбционного извлечения палладия (II) из азотнокислых растворов аминокремнеземом и разработка режимов селективного выделения палладия из растворов, содержащих ионы серебра и меди.

Методика исследований

В работе использовали нитрат серебра (AgNO_3) квалификации ХЧ; концентрированный раствор динитрата палладия (ТУ 2625-031-00205067-2003) с содержанием палладия не менее 25 мас.%. Рабочие растворы нитрата Pd(II) готовили разбавлением исходного концентрированного раствора. Нитрат меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получали раство-

рением медного порошка марки ЧДА в азотной кислоте с последующим упариванием раствора.

Сорбентами служили мезопористые кремнеземы с химически привитым γ -аминопропилтриэтоксисиланом:



Сорбент ХМК-N-0.5 получен на основе кремнезема «Силохром С-120» (Россия): удельная величина поверхности — 120 м²/г, количество привитых аминогрупп — 0,5 ммоль/г. Сорбент ХМК-N-1.63 получен на основе силикагеля фирмы «Merck» (Германия): удельная величина поверхности — 300 м²/г, количество привитых аминогрупп — 1,63 ммоль/г. Для сравнения изучали также сорбцию Pd(II) на немодифицированном кремнеземе «Силохром С-120».

Используемые в экспериментах минеральные кислоты и соли имели квалификации ХЧ и ЧДА.

Сорбцию Pd(II), Ag(I), Cu(II) в статических условиях проводили из индивидуальных, т.е. содержащих ионы только одного металла, свежеприготовленных азотнокислых растворов (0,1–4,0 М HNO_3) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Объем раствора составлял 15 мл, масса сорбента — 0,0300±0,0004 г, исходные концентрации металлов — $C_M^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Перед выполнением десорбции в статических условиях сорбент промывали водой, которую максимально удаляли декантацией, затем прибавляли 15 мл элюента. При построении изотермы сорбции Pd(II) из раствора 2 М HNO_3 значения $C_M^{\text{исх}}$ изменяли в интервале от $4 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Опыты по сорбции в динамических условиях проводили в стеклянных колонках с внутренним диаметром 0,4 см при комнатной температуре. Масса сорбента составляла 0,2000±0,0004 г. Прохождение раствора через колонку происходило

самотеком. Разделение ионов Pd(II), Ag(I) и Cu(II) при их совместном присутствии осуществляли из модельного раствора с исходной концентрацией, моль/л: 1 Ag, 0,1 Cu, $2 \cdot 10^{-3}$ Pd. Сорбент перед десорбцией промывали раствором 0,1 М HNO₃.

Растворы после сорбции в статических условиях отделяли от сорбента фильтрацией, после чего оценивали в них содержание металлов. Количество сорбированного металла определяли по разности его содержаний в растворе до и после сорбции.

Величину сорбции металла (A_M , ммоль/г) вычисляли по формуле

$$A_M = n_M / m_{\text{сорб}}$$

где n_M — количество металла, перешедшее в фазу сорбента, ммоль; $m_{\text{сорб}}$ — навеска сорбента, г.

Степень десорбции (D , %) рассчитывали на основании анализа раствора после элюирования как $D = (m_{\text{MeI}} / m_{\text{Mсорб}}) \cdot 100$, где m_{MeI} — масса металла в растворе элюента, $m_{\text{Mсорб}}$ — исходное содержание металла в фазе сорбента.

Анализ растворов на содержание палладия, меди и серебра проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на плазменном спектрометре «Jobin Yvon JY-38P» (Франция).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре «SPECORD UV-Visible Helios» (США) в интервале длин волн 200—1000 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. ИК-спектры поглощения измеряли на ИК-Фурье спектрометре «Eq.55» фирмы «Bruker» (Германия) в диапазоне частот 400—4000 см⁻¹. Состояние палладия на поверхности сорбентов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ESXA-5400 РНИ (Швеция—Германия). Термограммы записывали на дериватографе Q-1500 D («Paulik», Венгрия) со скоростью нагрева 10 град/мин с одновременной записью кривых нагревания (T и DTA) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях на воздухе. Навески образцов составляли 30—70 мг (погрешность взвешивания $\pm 0,4$ мг). Температуру измеряли термопарой платинородий-платиновой (ПП-1) с погрешностью ± 2 °С в интервале температур от 20 до 1000 °С.

Результаты и их обсуждение

С целью выявления основных закономерностей исследована сорбция Pd(II), Ag(I) и Cu(II) из индивидуальных азотнокислых растворов в статиче-

ских условиях на сорбенте ХМК-N-0.5. Показано, что время установления постоянных значений сорбции в статических условиях для Ag(I) составляет 10, для Cu(II) — 20, Pd(II) — 30 мин (рис. 1).

Отметим, что в аналогичных условиях сорбции Pd(II) из солянокислых растворов на том же сорбенте этот показатель не превышает 5 мин [3]. Можно предположить, что причиной тому является различие механизмов сорбции: в случае солянокислых сред — анионообменный, а для азотнокислых растворов, допустим, механизм комплексообразования.

В азотнокислых растворах Pd(II) находится в виде смеси различных комплексных форм — в частности, гидратированного Pd²⁺, Pd(NO₃)₂, [Pd(NO₃)₃]⁺, [Pd(OH)(NO₃)], [Pd(NO₃)₃]⁻, [Pd(NO₃)₄]²⁻ [9, 10]. В ЭСП она проявляет себя в виде широкой полосы в области 400 нм [9, 10].

После сорбции с использованием изученного нами сорбента электронный спектр раствора не изменяется. Однако сам сорбент при этом не приобретает характерной окраски, несмотря на наличие в нем комплексов палладия, а остается практически белым с небольшим сероватым оттенком. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что при сорбции происходит изменение координационного состояния Pd(II) с образованием практически бесцветных комплексов.

На рис. 2 представлены ИК-спектры исследуемого сорбента и сорбента, насыщенного ионами Pd(II) в результате сорбции из 2 М HNO₃. В ИК-спектре сорбента наблюдается широкая полоса поглощения с частотой 3437 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ функциональной группы сорбента и $\nu(\text{OH})$ силанольных групп кремнезема, связанных водородной связью [7, 11].

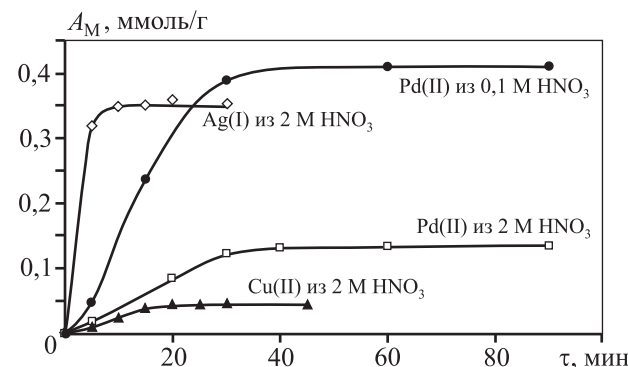


Рис. 1. Зависимость сорбции Pd(II), Ag(I) и Cu(II) на сорбенте ХМК-N-0.5 от времени контакта фаз ($C_M^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,03$ г)

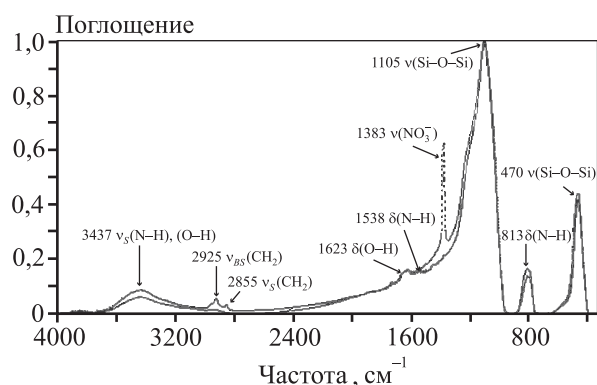


Рис. 2. ИК-спектр сорбента ХМК–N–0.5 (сплошная кривая) и сорбента, насыщенного ионами Pd(II) из раствора 2 М HNO₃ (пунктир)

Силанольные группы проявляют себя также полосой поглощения деформационного $\delta(\text{OH})$ -колебания 1623 см^{-1} . Частоты 2925 и 2855 см^{-1} отнесены нами к валентным асимметричным и симметричным, соответственно, колебаниям CH_2 -групп [11, 12]. Слабая полоса поглощения с частотой 1523 см^{-1} и интенсивная — с частотой 813 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связи N–H привитой аминогруппы [13, 14].

Широкая интенсивная полоса поглощения при $\nu = 1105 \text{ см}^{-1}$ и полоса при $\nu = 470 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям мостиковых Si–O–Si-связей в матрице кремнезема [13, 14]. В ИК-спектре образца сорбента, полученного после сорбции Pd(II) из раствора 2 М HNO₃, изменений в положениях полос поглощения не наблюдается, но появляется очень интенсивная узкая полоса поглощения при $\nu = 1383 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентному колебанию нитрат-иона O–NO₂[–] [13]. Выявить в ИК-спектре полосу поглощения валентного колебания $\nu(\text{Pd}-\text{N})$, которая могла бы подтвердить предполагаемый в случае сорбции нитрата механизм комплексообразования, к сожалению, не представляется возможным, так как в зависимости от типа группировки данная полоса может располагаться в широком интервале частот $300\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ [14].

Образец, насыщенный ионами Pd(II) из раствора 0,1 М HNO₃, охарактеризован методом термогравиметрического анализа, и его термическая устойчивость сопоставлена с термической устойчивостью сорбента, не содержащего ионы Pd(II) (рис. 3). Для повышения точности анализа использовали сорбент ХМК–N–1.63. Образец сорбента, полученный в результате сорбции Pd(II) из 0,1 М раствора HNO₃, начинает разлагаться при тем-

пературе $85 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом до $t = 174 \text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы не превышает $0,8 \%$. Далее до $t = 213 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет место четкая ступень потери массы на $7,7 \%$, которая сопровождается узким экзоэффектом ($174\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$). На данном этапе, вероятнее всего, происходят окисление привитых аминогрупп сорбированными нитрат-ионами и удаление образующихся газообразных продуктов. Дальнейшее разложение образца происходит в ряд трудноразделимых стадий. В области $t = 385\text{--}480 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается наложение нескольких экзоэффектов, обусловленных разрушением органической части функциональных групп сорбента. Начиная с $t = 655 \text{ }^\circ\text{C}$ кривые потери массы (TG) и производной температуры (DTA) схожи с разложением сорбента, не содержащего ионы Pd(II). Суммарная потеря массы исходного сорбента составила $\Delta m = 12,6 \%$, образца после сорбции палладия — $20,3 \%$. Разность, составляющая $7,7 \%$, обусловлена, очевидно, присутствием в фазе сорбента палладия и нитрат-ионов.

Состояние палладия в фазе сорбента, насыщенного ионами Pd(II), изучено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4, а). Линия Pd3d_{3/2} с энергией связи $E_{\text{св}} = 340,4 \text{ эВ}$ характерна для Pd в степени окисления +2 [15]. Основной пик, соответствующий электронам палладия Pd3d_{5/2}, состоит из двух компонентов с $E_{\text{св}} = 335,8$ и $336,8 \text{ эВ}$. Последнее значение попадает в интервал $336,1\text{--}337,6 \text{ эВ}$, характерный для ионов Pd²⁺ [16]. Энергию связи $335,8 \text{ эВ}$ обычно приписывают ионам палладия в частично окисленном состоянии Pd ^{σ^+} , где $0 < \sigma < 2$, либо наночастицам

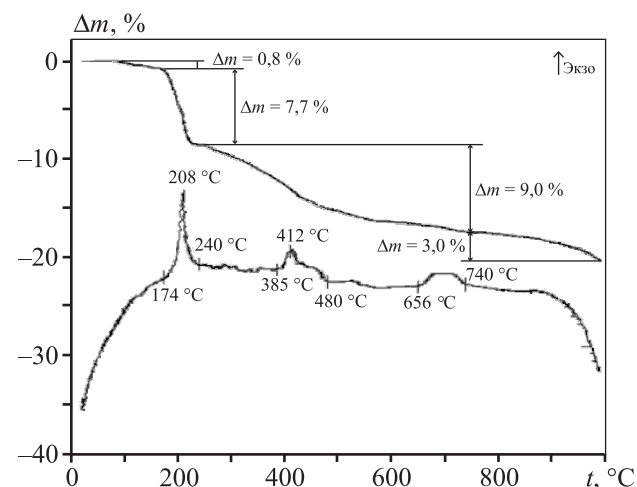


Рис. 3. Термогравиграмма сорбента ХМК–N–1.63, полученного после сорбции Pd(II) из раствора 0,1 М HNO₃

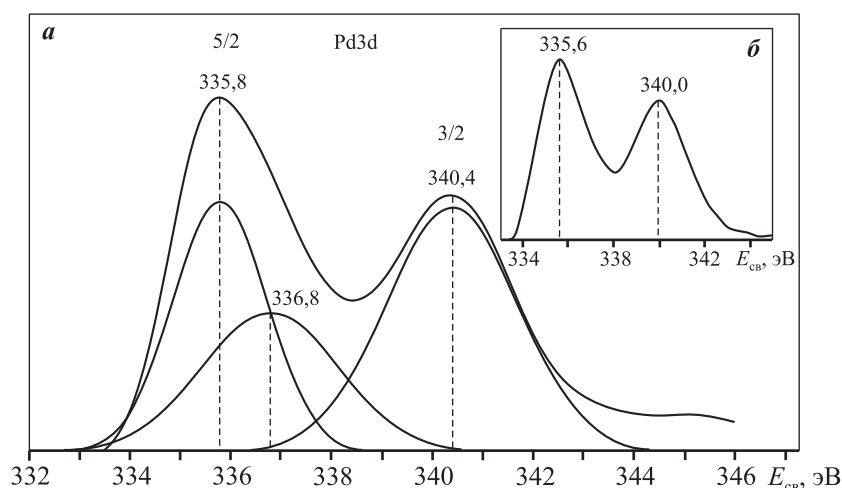


Рис. 4. Спектр РФЭС палладия на поверхностях сорбента ХМК-N-1.63 (а) и «Силохрому С-120» (б) после сорбции Pd(II) из раствора 0,1 М HNO₃

(кластерам) палладия, нанесенным на носитель [16–18]. Восстановление Pd²⁺ в среде азотной кислоты представляется маловероятным, в то же время в условиях высокой концентрации ионов палладия в поверхностном слое сорбента вполне возможно образование полиядерных комплексов палладия, включая кластеры, которые и ответственны за сигнал с $E_{св} = 335,8$ эВ.

По нашему мнению, в процессе кластеризации участвуют силанольные группы поверхности носителя — кремнезема. Изучение сорбции Pd(II) из 0,1–2,0 М HNO₃ на «Силохроме С-120» показало, что ионы палладия (II) достаточно прочно связываются с силанольными группами — степень извлечения находится на уровне 22–24 %. При этом из солянокислых растворов [3] сорбции ионов Pd(II) с использованием «Силохрому С-120» не происходит. В спектре РФЭС образца «Силохром С-120» с палладием, сорбированным из азотно-кислого раствора (рис. 4, б), присутствуют пики Pd3d_{5/2} с $E_{св} = 335,6$ эВ и Pd3d_{3/2} с $E_{св} = 340,0$ эВ. То есть и в этом случае, вероятно, образуются полиядерные (кластерные) комплексы палладия. Данное явление может представлять интерес для получения нанодисперсных нанесенных палладиевых катализаторов.

Совокупность результатов исследования насыщенного палладием сорбента подтверждает высказанное нами допущение о механизме сорбции палладия (II) из азотнокислых растворов за счет комплексообразования сорбируемого металла с атомом азота функциональной группы модифицированного кремнезема.

На рис. 5 представлена изотерма сорбции Pd(II)

из раствора 2 М HNO₃ сорбентом ХМК-N-0.5: очевидно, что она имеет линейную форму, описываемую уравнением $A_{Pd} = 0,3753C_{Pd}^{равн} + 0,0596$. При этом количество сорбированного палладия превышает не только количество привитых аминогрупп, но и число силанольных групп кремнеземной матрицы сорбента. Указанное обстоятельство служит наиболее весомым аргументом в пользу образования на поверхности сорбента полиядерных комплексов палладия. Такие процессы в принципе характерны для растворов

с высокой концентрацией палладия. В случае сорбции они могут интенсифицироваться за счет концентрирования ионов Pd(II) в поверхностном слое сорбента и протекать на связанных с поверхностью монокомплексах палладия, как на зародышах.

Довольно прочное связывание палладия из азотнокислых сред изученными сорбентами порождает трудности в его элюировании. Так, при использовании 14 %-ного раствора аммиака степень десорбции составляет лишь 5 %. Наиболее эффективен 5 %-ный раствор тиомочевины в 0,1 М HCl — в этом случае Pd(II) извлекается из фазы сорбента на 70 %.

Сопоставление результатов сорбции ионов Pd(II), Ag(I) и Cu(II) выявило, что величина сорбции ионов металлов в одинаковых условиях из рас-

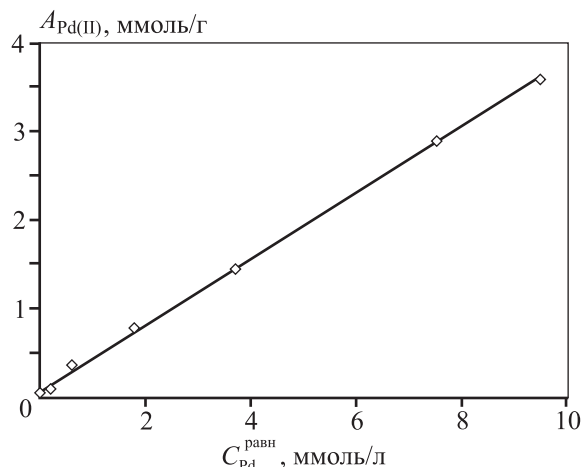


Рис. 5. Изотерма сорбции Pd(II) на сорбенте ХМК-N-0.5 $C_{Pd}^{исх} = 4 \cdot 10^{-4} \pm 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{HNO_3} = 2$ М, $V = 15$ мл, $m_{сорб} = 0,03$ г

Таблица 1
Зависимость сорбции ионов Pd(II), Ag(I) и Cu(II) на сорбенте ХМК–N-0,5 от концентрации азотной кислоты ($C_M^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\tau = 30$ мин, $m_{сорб} = 0,03$ г)

C_{HNO_3} , М	A_M , ммоль/г		
	Pd(II)	Ag(I)	Cu(II)
0,1	0,41	0	0,034
1,0	0,15	0	0,04
2,0	0,13	0,35	0,05
3,0	0,11	0,98	0,02
4,0	0,10	0,95	< 0,01

творя 2 М HNO₃ меняется в следующей последовательности:

$$A_{Ag(I)} > A_{Pd(II)} \gg A_{Cu(II)}.$$

При этом наблюдаются значительные различия в сорбции ионов из растворов различной кислотности, что создает предпосылки для их разделения (табл. 1).

Так, максимальные значения сорбции Pd(II) достигаются из раствора 0,1 М HNO₃ (0,41 ммоль/г), тогда как сорбция ионов меди в диапазоне кислотности 0,1–4,0 М HNO₃ не превышает 0,05 ммоль/г, а ионы серебра из растворов с концентрацией HNO₃ < 1 М не сорбируются. Обращает на себя внимание тот факт, что по мере увеличения кислотности среды значения сорбции Ag(I) не просто растут, но для 3–4 М HNO₃ величина A превосходит количество функциональных групп сорбента. На данном этапе исследований не представляется возможным дать однозначное объяснение наблюдаемому явлению, однако можно выдать некото-

рые практические рекомендации. В частности, из представленных в табл. 1 результатов очевидно, что сорбцию Pd(II) из растворов, содержащих ионы Cu(II) и Ag(I), с использованием модифицированного аминогруппами «Силохрома С-120», целесообразно проводить из 0,1 М HNO₃.

С целью выделения палладия из сложных по составу растворов проведены опыты по разделению ионов Pd(II), Cu(II) и Ag(I) в динамическом режиме. Объектом исследования служил модельный, имитирующий технологический, раствор следующего состава, моль/л: $C_{Ag} = 1,0$, $C_{Cu} = 0,1$, $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{HNO_3} = 0,1$, образующийся в процессе переработки вторичного Pd-содержащего материала. Сорбцию Pd(II) осуществляли с использованием сорбента ХМК-N-1.63 следующим образом: пропускали через сорбент 2 мл исходного раствора, промывали сорбент раствором 0,1 М HNO₃, а затем пропускали 2 мл элюента — 5 %-ного раствора тиомочевины в 0,1 М HCl. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Установлено, что в процессе сорбции Pd(II) извлекается на 97,2 %, при этом концентрация ионов палладия в маточнике и промывных водах не превышает 1 мкг/мл. Ионы Cu(II) сорбируются на 76,0–77,3 %. На стадии промывки удается 93 % сорбированной меди удалить из фазы сорбента. Ионы серебра на стадии сорбции фактически не сорбируются.

В результате элюирования Pd(II) извлекается на 48,6 %. В элюате ионы серебра не обнаружены. Мольное отношение ионов палладия и меди в элюате составляет 4,7 : 1,0, тогда как в исходном растворе это соотношение составляло 1 : 50. Полученные данные свидетельствуют о возможности

Таблица 2
Результаты опытов по извлечению Pd(II) из серебряного электролита сорбентом ХМК-N-1.63

Объединенный раствор после сорбции и промывки	m_M , мкг		E , %	
	Фаза сорбента после сорбции и промывки	Элюат	в фазу сорбента	в элюат
Палладий				
<12	414	201	97,2	48,6
Медь				
12518	191	26	1,5	13,6
Серебро				
215805	≈0	*	≈0	*
Примечание. Состав раствора, моль/л: $C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{Ag}^{исх} = 1,0$, $C_{Cu}^{исх} = 0,1$, $C_{HNO_3} = 0,1$; $m_{сорб} = 0,2$ г; объем исходного раствора — 2 мл, промывных вод — 10 мл, элюента — 2,0 мл; E — степень извлечения. * Ионы серебра в элюате не обнаружены.				

использования данного сорбента для выделения палладия из серебросодержащих растворов.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что в процессе сорбции Pd(II) из азотнокислых растворов имеют место следующие процессы: координация палладия к атомам азота функциональной группы, взаимодействие ионов палладия с кремнеземной матрицей, а также образование полядерных комплексов.

Показано, что изученный сорбент, модифицированный группами γ -аминопропилтриэтоксисилана, проявляет селективные сорбционные свойства по отношению к ионам палладия в азотнокислом растворе в присутствии ионов серебра и меди.

Литература

1. Обзор рынков МПГ, ноябрь 2015. Пресс-релиз. URL: http://www.matthey.ru/marketnews/documents/PGM_Market_Report_Press_Release_Nov_2015_Russian.pdf (дата обращения 25.04.2016).
2. Рынки металлов: взгляд из Норникеля. URL: <https://www.steelland.ru/stat/analytics/691.html> (дата обращения 25.04.2016).
3. Борягина И.В., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Васильева М.В., Эрлих Г.В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами // Цвет. металлы. 2012. No. 5. С. 59—64.
4. Волчкова Е.В., Борягина И.В., Мицихина Е.А., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.А. Способ извлечения палладия (II) из отработанных катализаторов: Пат. 2442833 (РФ). 2010.
5. Tong A., Akata Y., Tanaka S. Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica-gel modified with γ -aminopropyltriethoxysilane // Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 230 (1). P. 179—181.
6. Imamoglu M., Osman Aydin A., Dundar M.S. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group // Centr. Europ. J. Chem. 2005. No. 3 (2). P. 252—262.
7. Tokman N., Akman S., Ozcan M., Koklu U. Preconcentration and separation of copper (II), cadmium (III) and chromium (III) in a syringe filled with 3-aminopropyltriethoxysilane supported on silica gel // Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. P. 977—980.

8. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. No. 1. С. 22—31.
9. Toshiyuki Fujii, Souichirou Egusa, Akihiro Uehara, Aki-*ra Kirishima, Isao Yamagishi, Yasuji Morita, Hajimu Yamana.* Electronic absorption spectra of palladium (II) in concentrated nitric acid solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. No. 290. P. 475—478.
10. Camacho Frias E., Pitsch H.K., Ly J., Poitrenaud C. Palladium complexes in nitrate and acid solutions // Talanta. 1995. No. 42. P. 1675—1683.
11. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г., Осипова В.А., Бердюгин Ю.А., Горбунова Е.М., Адамова Л.В., Корякова О.В., Кузнецов М.В. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. No. 4. С. 492—498.
12. Шаров А.В., Филистеев О.В. Строение и взаимодействие с растворами металлоиндикаторов силикагелей, модифицированных моноэтаноламином // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2010. Т. 10. No. 3. С. 450—458.
13. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. М.: Мир, 2013.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
15. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984.
16. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дулякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. No. 4. С. 140—153.
17. Иванова А.С., Славинская Е.М., Стоккус О.А., Зайковский В.И., Данилова И.Г., Гуляев Р.В., Булавченко О.А., Цыбуля С.В., Боронин А.И. Низкотемпературное окисление монооксида углерода на катализаторах $(Mn_{1-x}M_x)O_2$ (M = Co, Pd) // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. No. 1. С. 85—99.
18. Олексенко Л.П., Лученко Л.В. Каталитическая активность биметаллсодержащих Co, Pd систем в окислении монооксида углерода // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. No. 2. С. 200—204.

References

1. Obzor rynkov MPG, noyabr' 2015. Press-reliz. URL: http://www.matthey.ru/marketnews/documents/PGM_

- Market_Report_Press_Release_Nov_2015_Russian.pdf (accessed: 25.04.2016).
- Rynki metallov: vzglyad iz Nornikelya. URL: <https://www.steelland.ru/stat/analytics/691.html> (accessed: 25.04.2016).
 - Boryagina I.V., Volchkova E.V., Buslaeva T.M., Vasil'e-va M.V., Ehrlich G.V.* Sorbttsiya khloridnykh kompleksov palladiya i platiny khimicheski modifitsirovannymi kremnezemami [Sorption of chloride complexes of palladium and platinum chemically modified silicas]. *Tsvetny metall.* 2012. No. 5. P. 59—64.
 - Volchkova E.V., Boryagina I.V., Mishchikhina E.A., Buslaeva T.M., Ehrlich G.V., Lisichkin G.A.* Sposob izvlecheniya palladiya (II) iz otrabotannykh katalizatorov [The method of extraction of palladium (II) from spent catalysts]: Pat. 2442833 (RF). 2010.
 - Tong A., Akama Y., Tanaka S.* Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica-gel modified with γ -aminopropyltriethoxysilane. *Anal. Chim. Acta.* 1990. Vol. 230 (1). P. 179—181.
 - Imamoglu M., Osman Aydin A., Dundar M.S.* Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group. *Centr. Europ. J. Chem.* 2005. No. 3 (2). P. 252—262.
 - Tokman N., Akman S., Ozcan M., Koklu U.* Preconcentration and separation of copper (II), cadmium (III) and chromium (III) in a syringe filled with 3-aminopropyltriethoxysilane supported on silica gel. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. Vol. 374. P. 977—980.
 - Kudryavtsev G.V., Lisichkin G.V., Ivanov V.M.* Sorbttsiya tsvetnykh metallov kremnezemami s privityimi organicheskimi soedineniyami [Sorption of non-ferrous metals with silica grafted with organic compounds]. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 1983. Vol. 38. No. 1. P. 22—31.
 - Toshiyuki Fujii, Souichirou Egusa, Akihiro Uehara, Akira Kirishima, Isao Yamagishi, Yasuji Morita, Hajimu Yamana.* Electronic absorption spectra of palladium (II) in concentrated nitric acid solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. No. 290. P. 475—478.
 - Camacho Frias E., Pitsch H.K., Ly J., Poitrenaud C.* Palladium complexes in nitrate and acid solutions. *Talanta.* 1995. No. 42. P. 1675—1683.
 - Neudachina L.K., Golub A.Ya., Yatluk Yu.G., Osipova V.A., Berdyugin Yu.A., Gorbunova E.M., Adamova L.V., Koryakova O.V., Kuznetsov M.V.* Sorbttsionnye materialy na osnove modifitsirovannykh polisiloksanov [Sorption materials on the basis of modified polysiloxanes]. *Neorganicheskie materialy.* 2011. Vol. 47. No. 4. P. 492—498.
 - Sharov A.V., Filisteev O.V.* Stroenie i vzaimodeistvie s rastvorami metalloindikatorov silikagelei, modifitsirovannykh monoetanolinom [Structure and interaction with the solutions of metalinjection of silica gels modified with monoethanolamine]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2010. Vol. 10. No. 3. P. 450—458.
 - Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K.* Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh [Determination of structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Transl. engl. Moscow: Mir, 2013.
 - Nakamoto K.* IR-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir, 1991.
 - Nefedov V.I.* Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedinenii: Spravochnik [X-ray electron spectroscopy of chemical compounds: Guide]. Moscow: Khimiya, 1984.
 - Lisitsyn A.S., Parmon V.N., Duplyakin V.K., Likhobolov V.A.* Sovremennye problemy i perspektivy razvitiya issledovaniy v oblasti nanesennykh palladievnykh katalizatorov [Modern problems and prospects of research in the field of deposited palladium catalysts]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal.* 2006. Vol. L. No. 4. P. 140—153.
 - Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Bulavchenko O.A., Tsybulya S.V., Boronin A.I.* Nizkotemperaturnoe okislenie monooksida ugleroda na katalizatorakh ($Mn_{1-x}M_x$)O₂ (M = Co, Pd) [Low-temperature oxidation of carbon monoxide on the catalyst ($Mn_{1-x}M_x$)O₂ (M = Co, Pd)]. *Kinetika i kataliz.* 2013. Vol. 54. No. 1. P. 85—99.
 - Oleksenko L.P., Luchenko L.V.* Kataliticheskaya aktivnost' bimetallosoderzhashchikh Co, Pd sistem v okislenii monooksida ugleroda [Catalytic activity biometallurgy Co, Pd systems in the oxidation of carbon monoxide]. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2013. Vol. 87. No. 2. P. 200—204.